

歯科用合金の成分分析 Ⅱ

金—銀—銅—白金—パラジウム系
歯科用金合金の分離定量法

歯 学 部 佐 藤 正 紀
伊 藤 七 郎

Masanori SATO and Shichiro ITO

Methods for Separation and Determination of Gold, Silver, Copper,
Platinum and Palladium in Dental Gold Alloys.

(1979年11月19日 受 理)

歯科用合金の成分分析 Ⅱ

歯科用合金は各用途に適応した多数の製品があり、その一つでしばしば用いられる合金として金合金がある。歯科用金合金は加工用金合金と鑄造用金合金とに大別され、さらに加工用金合金は縫成冠用とクラスプ、矯正用線等に分けられ、前者は耐食性および加工性に富む必要があり後者はより高い機械的性質が要求される。これらの各用途に応じた金合金の特性は添加物によって与えられ、添加物の金合金への影響は次のことがいわれている。縫成冠用合金の成分は金を主体として銀と銅が添加されている。銅は硬さ、引張強さの増加、伸びの減少そして融点の降下である一方銀は金—銅—銀三元合金の銅の色調を弱める効果を示す。クラスプ、矯正用金合金は先に述べたように縫成冠用と比較し機械的強さが要求される。従って金—銀—銅—白金—パラジウム系で通称白金合金が用いられている。ここで添加されている白金およびパラジウムの影響は合金の白色化、融点の上昇、機械的強さの増加および熱処理効果である。

鑄造用金合金の成分は金—銀—銅—白金—パラジウム系でほとんど加工用金合金と同じであるが異なる点は白金とパラジウムの含有量が少ない点でこれは融点を下げ鑄造性を良好にすることが要求されるためである。

以上加工用および鑄造用金合金の特性は溶成時の配合組成を変えることにより得られる。

今日金属元素の分析は原子吸光、ポーラドグラフ等のすぐれた分析機器がいくつかあり、目的によって使い分けられている。しかしこれらの機器の充分な活用はある程度の機器装置の原理を理解し、さらに操作の熟練を要する場合が多くただちに各研究室においてこれらの分析機器を購入し迅速かつ正確に行うには容易でない部分も多々あるように思われる。今回第二報として第一報と同様歯科用合金の組成研究に利用できる簡易定量分析法を紹介する。

実 験 法

1. 試料の溶解、試料約 0.5g を石油ベンジンで油分を除き水洗乾燥させ精確に試料を秤

量、これを 200ml ビーカーに移し希釈王水（王水 1: 水 1）約 25ml を加え水浴上で加温溶解する。このとき銀は塩化銀として残留するので時々ガラス棒で試料をくずし合金を完全に分解する。

2. 銀の定量、試料溶液に約 150ml の水を加え水浴上で低い温度で加温する。光を避けて約 1 時間放置後濾紙（5 種 C）で濾過し 100 倍希硝酸で洗浄（濾液および洗液は金、白金、パラジウム、銅の試料溶液となる）後温アンモニア水で溶解し希硝酸で再沈殿させる。以後の操作は第一報銀の定量と同様に行う。

$$Ag(\%) = \frac{Ag\ Cl(g)}{\text{試料}(g)} \times 0.7527 \times 100$$

3. 金の定量、銀を分離した試料溶液を水浴上で蒸発濃縮させ乾涸近くまで行う。これに塩酸を滴加し再び蒸発濃縮する。この操作を数回繰り返して硝酸を駆除し試料を完全に塩化物にする。温水を加え全量を 150~200ml とし水浴上で約 80°C に加温し溶液を静かに振り動かしながら、約 5% 亜硫酸ナトリウム溶液を数滴ずつ滴加し金を還元析出させる。金の沈殿が凝縮して溶液が透明になれば数滴の亜硫酸ナトリウムを加え金の還元析出の有無を確かめ、さらに少過剰に加え煮沸しない程度に約 20 分間加温し放冷後沈殿を濾紙（5 種 B）を用い傾斜法によって濾過し完全に濾紙上に移す。濾紙上の残留物を微温 1% 塩酸で数回洗い更に温水で十分に洗浄（この濾液はパラジウム、白金、銅の試料溶液となる）し、残留物は 100°C の空気浴中で乾燥後直ちに重量既知の磁器坩堝内に濾紙とともに移し加熱し濾紙を完全に灰化し、残留物が黄金色となるまで約 800°C に強熱しデシケーター中で放冷後重量を測定し恒量となるまでこの操作を繰り返す。

$$Au(\%) = \frac{Au(g)}{\text{試料}(g)} \times 100$$

4. パラジウムの定量、銀、金を分離した試料溶液を全容積が 250~300ml となるように水を加えさらに約 0.5N- 塩酸溶液となるように塩酸を添加する。以降第一報パラジウムの定量に従う。但し白金含有の場合はジメチルグリオキシムの大過剰添加で加温し長時間放置すると白金の共沈が促進されるので注意が必要である。

$$Pd(\%) = \frac{Pd(C_4H_7N_2O_2)_2(g)}{\text{試料}(g)} \times 0.3167 \times 100$$

5. 白金の定量、上記パラジウムの試料溶液に供した濾液および洗液について行う。この試料溶液を全容積が 40~50ml になるまで蒸発濃縮する。この際溶液が濁りを生じた場合は濾過を行う。次に少量のアンモニア水で酸性を弱め飽和塩化アンモニウム溶液約 50ml を加え攪拌し水浴上で約 1 時間加温熟成し放冷後濾紙（5 種 B）で濾過し飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄後乾燥する。これを重量既知の坩堝で 350°C で約 1 時間塩化アンモニ

ウムの白煙を消失させた後温度を約 750°C に上げ約30分間焼成し金属白金として秤量する。

$$Pt(\%) = \frac{Pt(g)}{\text{試料}(g)} \times 100$$

6. 白金と銅の分離, 上記濾液および洗液を水浴上で約 50ml まで濃縮し 6N- 塩酸約 3 ml を加え硫化水素ガスを充分通じ加温し沈殿を熟成後ガラス濾過器 (G4) で濾過, 硫化水素含有の温水で洗浄する。6N- 希硝酸を煮沸し始めるまで加熱しこれをガラス濾過器中の硫化物に加え, 硫化銅を完全に溶解し濾過器内を硝酸含有の温水で洗浄する。濾液は銅の定量に供される。この時濾過器内に硝酸に不溶性黒色残留物があれば王水で溶解し温水で濾過器内を洗浄する。濾液を水浴上で蒸発濃縮乾燥近くまで行い塩酸を滴加し硝酸を除去後 6N- 塩酸を少量加え 100ml メスフラスコに移し, 吸光光度法により白金を補正する。

7. 銅の定量, 上記銅の試料溶液に硫酸約 3ml を加え加熱し硫酸の白煙を発生させ硝酸を分解する。放冷後約 25ml の水を加え 1N- 水酸化ナトリウム溶液でわずかに水酸化第二銅の沈殿が生ずるまで加え, 次に氷酢酸 4ml を加え溶解し 70ml に希釈後冷却する。少量の水に溶解したヨウ化カリウム 3g を加え振りまぜ $f \times N/10$ - 亜硫酸ナトリウム溶液で滴定する。終点が近づいたならば 1%デンプン溶液を指示薬として 2ml とチオシアン酸カリウム 2g を少量の水に溶解したものを加える。引き続き滴定しヨウ素デンプンの青色の消失する点を終点とする。

$$Cu(\%) = f \times 0.006354 \times \frac{Na_2S_2O_3 \text{ の消費量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

チオ硫酸ナトリウム標準溶液の標定

純銅約 0.1g を精秤し 6N- 硝酸に溶解する。以降の操作は銅試料溶液と同様に行う。

$$N/10-Na_2S_2O_3 \text{ 1ml} \equiv 0.006354g \text{ Cu}$$

考 察 と む す び

金—銀—銅—白金—パラジウム系合金にはその他の成分として二, 三の微量元素が添加される。その添加目的の一例として合金結晶を微細化するためにイリジウムの微量添加を行う場合がある。この金属は王水に不溶である従ってイリジウム含有の合金分析を本法で行うと, 塩化銀とともに残留物となるこれに 6N- アンモニア水を加え銀を溶解させ濾紙上に黒色残渣としてイリジウムを分離する。なお本法は白金を塩化白金酸アンモニウムとして分離をするが, この物質は溶解度が大きいので分離が不完全になりやすいそのため濾

液中の白金を補正する必要がある。

メタルボンド用合金は銅を含有すると陶材と溶着後着色をきたす、そのため市販の物には一成分として銅を添加することはないしかし配合時の未精製金属中の不純物として混入することがある、そのため組成表示にその他として記されている。その含有量を調査する場合にもある程度の範囲で可能と思われる。

本法のもう一つの利用法として歯科材料研究のため各種合金を作製しその物性について調査を行う際これに用いられる貴金属は年間を通じると多量となりさらに価額の変動により研究費の大きな出費となる場合がある。従って各研究室で調査のために用いた市販合金あるいは開発のために試作した合金でその成分元素の回収が要求される場合もある。ことに白金、金は高額でありその回収は是非とも望まれる。この回収目的に本法が活用できる点である。

本稿作成にあたり多くの御教示を戴いた当教室の薩摩林教授および理工学教室の吉田教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 歯科用合金の成分分析 I 日本歯科大学紀要 第8号 (1979)
- 2) 新実験化学講座 [9] 分析化学 [1] 丸善 (1976)
- 3) 日本工業規格 T6105-1974
- 4) N. Howell Furman, ed.
"Standard Methods of Chemical Analysis." Vol1, 6th ed., Van Nostrand, Princeton (1962)
- 5) 三浦雄四, 中村健吾 最新歯科金属学 アダネ出版社 (1959)
- 6) 歯科理工学 歯科理工学会編 (1971)